

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 780 406

②1 N° d'enregistrement national : 98 08436

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 J 9/20 // C 08 L 25:06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.06.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.12.99 Bulletin 99/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : BP CHEMICALS LIMITED — GB.

⑦2 Inventeur(s) : GALEWSKI JEAN MARC, DOUAY
DAVID et CARLIER CHRISTOPHE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BP CHEMICALS SNC.

⑤4 COMPOSITION DE POLYSTYRENE EXPANSIBLE, PROCEDE DE PREPARATION DE LA COMPOSITION ET
MATERIAUX EXPANSES RESULTANT DE LA COMPOSITION.

⑤7 La présente invention concerne une composition homogène d'un polymère de styrène expansible sous forme de perles, comprenant pour 100 parties en poids du polymère d'une masse moléculaire moyenne en poids de 150 000 à 300 000 et d'une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm, de 2 à 9 parties en poids d'au moins un agent porogène comprenant le n-pentane, de 0, 1 à moins de 1, 0 partie en poids d'une cire de paraffine comprenant un mélange d'alcane de C₁₈ à C₈₀ et de 0 à 1, 0 partie en poids d'un agent nucléant choisi parmi les cires synthétiques de Fischer - Tropsh ou de polyoléfine. La présence de la cire de paraffine dans la composition permet d'accroître la vitesse d'expansion des perles dans l'opération de préexpansion ou pré-moussage, sans affecter le déroulement de l'opération finale de moulage. L'invention concerne aussi la préparation de la composition comprenant une polymérisation du styrène où la cire de paraffine est introduite en début de polymérisation, et également un procédé de préexpansion utilisant la composition.

FR 2 780 406 - A1



La présente invention concerne une composition d'un polymère de styrène
5 expansible sous forme de perles, un procédé de préparation de la composition, ainsi que
les matériaux fabriqués à partir de la composition, comme des perles expansées et des
pièces moulées de polystyrène expansé.

Le polystyrène expansé est un exemple d'un matériau alvéolaire, rigide, peu
dense et dont les principales utilisations sont l'isolation thermique des bâtiments et
10 l'emballage des produits alimentaires ou industriels.

Les propriétés les plus remarquables du polystyrène expansé sont sa faible
masse volumique apparente qui peut aller de 7 à 50 kg/m³, sa conductivité thermique très
faible, sa bonne résistance au vieillissement et sa bonne tenue à l'eau. Ses propriétés
mécaniques et thermiques dépendent d'abord de la masse volumique apparente du
15 matériau, et aussi de sa structure cellulaire, c'est-à-dire du diamètre des alvéoles, de leurs
distributions et de l'épaisseur correspondante des parois.

Le polystyrène expansé est notamment obtenu à partir de polystyrène dans
lequel a été dissous un agent porogène tel que le pentane : c'est ce qu'on appelle le
polystyrène expansible qui se présente sous forme de perles et qui est la matière première
20 utilisée pour le moulage de pièces ou d'articles en polystyrène expansé.

Le polystyrène expansible peut être obtenu soit en deux étapes comprenant une
polymérisation en suspension aqueuse du styrène suivie d'une imprégnation du
polystyrène par un agent porogène, soit en une seule étape dans laquelle la
polymérisation et l'imprégnation sont réalisées simultanément.

25 La production de polystyrène expansé à partir de perles de polystyrène
expansible comporte habituellement trois étapes :

- (a) les perles de polystyrène expansible sont d'abord expansées par mélange avec de la
vapeur d'eau dans une cuve agitée : c'est la préexpansion ou le prémoussage où le
volume des perles peut être multiplié par un facteur 50 ou 60;

(b) les perles expansées sont alors stockées pendant quelques heures à l'air libre : cette étape correspond à la stabilisation ou maturation des perles;

(c) les perles ainsi expansées et stabilisées sont ensuite soudées entre elles dans des moules par un nouveau chauffage : c'est le moulage.

5 Depuis de nombreuses années, l'amélioration des qualités du polystyrène expansé a été très sensible, notamment dans l'étape de moulage. Ainsi, on a souvent recherché à accroître la cadence de moulage par le choix d'adjuvants et de traitements de surface des perles. On a ainsi permis l'obtention de produits se soudant bien et dont le démoulage peut être accéléré, notamment grâce à un raccourcissement du temps de
10 refroidissement du matériau moulé.

Toutefois, peu d'efforts ont été entrepris pour améliorer l'étape de la préexpansion ou du prémoussage, par exemple augmenter la cadence de cette étape notamment par une vitesse accrue de l'expansion des perles. C'est précisément pendant cette étape que la masse volumique apparente du matériau final est essentiellement
15 déterminée. Aussi tout accroissement de la vitesse d'expansion devrait être réalisé de préférence en préservant le développement uniforme des perles sans affecter leur structure cellulaire (tailles et distributions des alvéoles) ou leur stabilité dimensionnelle, ni provoquer un ralentissement de la cadence de moulage dans la dernière étape.

Par ailleurs, pendant ces dernières années, on a recherché à réduire fortement la
20 teneur en monomère résiduel dans le polystyrène expansible. Or la présence de monomère résiduel peut être vu comme un facteur favorisant la vitesse d'expansion des perles. Aussi la forte réduction en monomère résiduel peut être considérée comme un obstacle supplémentaire entravant l'amélioration de la préexpansion ou du prémoussage, notamment l'accroissement de la vitesse d'expansion des perles.

25 Un des objets de la présente invention est donc de trouver un moyen ou un adjuvant permettant d'accroître la vitesse d'expansion des perles pendant l'étape de la préexpansion ou du prémoussage d'un polystyrène expansible à faible teneur en monomère résiduel, sans affecter par ailleurs la structure cellulaire des matériaux expansés, ni réduire la cadence de moulage dans l'étape finale.

La demande de brevet britannique GB-1,012,277 décrit un procédé pour améliorer le moulage de perles de polystyrène expansé, notamment réduire le temps de refroidissement du matériau moulé. Le procédé consiste à traiter les perles d'un polystyrène expansible à l'aide de 0,1 à 10% en poids d'une cire, essentiellement par enrobage. Le traitement des perles ne peut être réalisé qu'avant ou après la fin de la polymérisation, c'est-à-dire au plus tôt au moment où les perles se sont formées dans la polymérisation en suspension. Il peut par exemple avoir lieu dans les dernières étapes du procédé de polymérisation en suspension du styrène, dans des conditions telles que la cire incorporée au polystyrène puisse migrer vers la surface des perles et former ainsi un enrobage suffisant pour permettre un refroidissement plus rapide du matériau moulé lors de la dernière étape de moulage. La demande de brevet cite un grand nombre de cires naturelles ou synthétiques, ayant un point de fusion par exemple de 50 à 85°C, et recommande un enrobage des perles à l'aide d'une cire synthétique, plus particulièrement une cire de polyéthylène d'un point de fusion de 70°C environ, à raison de 1 à 2% en poids par rapport au polymère. Selon la demande de brevet, il s'agit dans tous les cas d'un procédé qui est essentiellement équivalent à un traitement de surface des perles. C'est précisément grâce à cet effet de traitement de surface que les perles expansées peuvent être soudées entre elles selon une cadence accrue. Un traitement limité à la surface ne pourrait en aucun cas avoir un effet sensible sur l'expansion des perles lors de l'étape préalable de préexpansion ou prémoussage, car l'expansion dépend essentiellement du caractère uniforme et homogène de la structure des perles.

Le brevet américain US-3,060,138 divulgue la fabrication de perles de polystyrène expansible en employant l'isopentane comme agent porogène. Afin d'améliorer le contrôle de la taille des alvéoles dans les matériaux expansés, une paraffine hydrocarbonée de C₁₆ à C₄₆ est dissoute dans l'isopentane à raison de 0,5 à 2% en poids par rapport au polystyrène. Selon ce brevet, l'emploi de l'isopentane est essentiel pour obtenir une taille réduite des alvéoles, et c'est grâce à une synergie entre l'isopentane et cette paraffine qu'il est possible d'avoir un effet sur la structure cellulaire du matériau expansé et que la paraffine joue ainsi dans ces conditions le rôle d'un agent nucléant.

Aucun effet n'est noté sur la vitesse d'expansion des perles pendant l'étape de préexpansion ou prémoussage.

La demande de brevet britannique GB-1,289,466 divulgue un procédé pour accroître la cadence de moulage du polystyrène expansé, notamment réduire le temps de refroidissement du matériau moulé. Le procédé consiste, après polymérisation, à enrober des perles de polystyrène expansible à l'aide d'une huile ou d'une cire ou d'un mélange d'une huile et d'une cire. La demande de brevet cite de nombreuses cires naturelles ou synthétiques, et plus particulièrement l'exemple 1 montre une cire de paraffine utilisée à raison de 0,01% en poids par rapport au polymère : il s'agit d'une cire de paraffine brute, contenant 25% en poids d'huile minérale. L'enrobage des perles avec cette cire de paraffine permet une amélioration du moulage, notamment un refroidissement plus rapide du matériau moulé. L'effet de traitement de surface produit par l'enrobage ne peut en aucun cas procurer un caractère uniforme et homogène susceptible d'améliorer l'expansion des perles et notamment d'accroître la cadence de l'étape de préexpansion ou prémoussage.

Le brevet américain US-4,243,717 divulgue un procédé pour accroître la cadence de moulage du polystyrène expansé, notamment réduire le temps de refroidissement du matériau moulé, et simultanément contrôler la structure cellulaire du matériau expansé. Le procédé consiste à ajouter pendant la polymérisation du styrène une cire synthétique, appelée cire de Fischer-Tropsch ayant un point de congélation de 86°C à 110°C et par conséquent un point de fusion supérieur à ces valeurs. Cette cire de Fischer-Tropsch utilisée comme un agent nucléant est différente des cires de paraffine qui ont notamment des masses moléculaires plus faibles.

Le brevet américain US-3,224,984 divulgue un procédé pour réduire la taille des alvéoles du polystyrène expansé et simultanément accroître la cadence de moulage par un refroidissement plus rapide. Le procédé consiste à ajouter pendant la polymérisation du styrène une cire synthétique, plus précisément une cire de polyoléfine, par exemple une cire de polyéthylène de densité allant de 0,918 à 0,960, ou une cire de polypropylène. La cire de polyoléfine est utilisée comme un agent nucléant et a

généralement une masse moléculaire moyenne en poids de 1000 à 4000. Elle est différente des cires de paraffine qui ont notamment des masses moléculaires plus faibles.

La demande de brevet européen EP-0 409 694 divulgue un procédé pour améliorer la productivité des installations de moulage de polystyrène expansé, notamment accélérer la cadence de moulage par un refroidissement plus rapide des matériaux moulés. Le procédé consiste à réaliser une polymérisation en suspension du styrène en présence de 0,01 à 0,6% en poids (par rapport au monomère) d'une cire synthétique choisie parmi les cires de polyéthylène ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 500 à 5000, ou bien un point de ramollissement de 90 à 110°C et par conséquent un point de fusion supérieur à ces valeurs, ou encore un indice de fluidité (norme ASTM D 1238 condition E) supérieur à 100 dg/min. Ces cires de polyéthylène sont différentes des cires de paraffine qui ont par exemple des masses moléculaires plus faibles.

Le brevet américain US-3,647,723 divulgue un procédé pour améliorer l'étape de préexpansion ou pré moussage des perles de polystyrène expansible, notamment réduire le collage des perles entre elles. Le procédé consiste à ajouter au cours de la polymérisation en suspension du styrène une cire ayant un point de fusion de 70 à 120°C, un nombre d'acide de 0 à 45 et un nombre de saponification de 3 à 150. Il s'agit d'une cire constituée essentiellement d'esters d'alcools et d'acides aliphatiques à longue chaîne, très différente d'une cire de paraffine. Le brevet cite à l'exemple comparatif B l'emploi de 0,1% en poids d'une cire de paraffine ayant un point de fusion de 58 à 60°C. La cire est introduite dans la polymérisation au moment où le taux de conversion du styrène en polymère est de 40%. La composition ainsi obtenue présente l'inconvénient d'être sous la forme de perles qui collent entre elles et qui perturbent la préexpansion ou le pré moussage. Aucune mention n'est faite quant à un éventuel effet sur la vitesse d'expansion des perles.

La présente invention consiste à mettre en oeuvre une composition homogène d'un polymère de styrène expansible sous forme de perles contenant une cire particulière de paraffine comprenant un mélange d'alcanes en une proportion spécifique par rapport au polymère.

La composition permet d'améliorer très sensiblement l'étape de préexpansion ou pré moussage des perles d'un polymère de styrène expansible, notamment d'accroître la vitesse d'expansion des perles et d'améliorer la productivité des installations de préexpansion ou pré moussage.

5. Avantageusement, la structure cellulaire des perles expansées et des matériaux moulés résultant de la composition n'est pas substantiellement modifiée par la présence de cette cire de paraffine qui ne joue donc pas le rôle d'un agent nucléant. Enfin la présence de cette cire de paraffine dans une composition homogène telle que celle de la présente invention n'a pas d'influence sensible sur l'étape finale de moulage dont la cadence n'est affectée ni dans un sens ni dans un autre, mais reste à un niveau très satisfaisant.

La présente invention concerne plus particulièrement une composition homogène d'un polymère de styrène expansible sous forme de perles, comprenant :

- (a) 100 parties en poids d'un polymère de styrène ayant une masse moléculaire moyenne en poids, Mw, de 150 000 à 300 000 et une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm,
- (b) de 2 à 9 parties en poids d'au moins un agent porogène comprenant le n-pentane,
- (c) de 0,1 à moins de 1,0 partie en poids d'une cire de paraffine constituée d'un mélange d'alcane de C₁₈ à C₃₀ et
- (d) de 0 à 1,0 partie en poids d'un agent nucléant choisi parmi les cires synthétiques de Fischer - Tropsch ou de polyoléfine.

La composition est dite homogène dans un sens qui permet notamment de la distinguer des compositions anciennement connues où des adjuvants tels que des cires étaient utilisés pour produire un effet essentiellement de surface, en particulier par enrobage des perles, et améliorer par exemple l'opération de moulage. Le caractère homogène de la présente composition peut être caractérisé par le fait que notamment la cire de paraffine est répartie à travers la composition d'une façon substantiellement uniforme. Dans ce sens, la composition est notamment susceptible d'être obtenue par une polymérisation du styrène en suspension aqueuse, destinée à former le polymère de styrène et réalisée en présence de la cire de paraffine introduite dans la suspension aqueuse au cours de la polymérisation, notamment en début de polymérisation, en

particulier avant un moment caractérisé comme le point d'identité des particules (PIP) c'est-à-dire avant le moment où les perles se sont formées selon une granulométrie déterminée. L'introduction de la cire de paraffine peut avoir lieu en début de polymérisation, de préférence à un moment correspondant à un taux de conversion du
5 styrène en polymère de 0 à 35%, par exemple un taux de conversion de 0 à 20%, en particulier à 0%, c'est-à-dire au moment où la polymérisation commence. La cire de paraffine est de préférence prémélangée avec le styrène, avant le commencement de la polymérisation.

La composition est celle que l'on entend comme étant obtenue après la
10 polymérisation et généralement après les traitements de post-polymérisation ou de finition tels qu'essorage, séchage, tamisage et éventuellement enrobage, mais avant la préexpansion et le moulage..

Les perles de polymère de styrène expansible peuvent avoir un diamètre de 0,2 à 3,0 mm, de préférence un diamètre moyen en poids de 0,5 à 2,0 mm. Elles ont en outre
15 l'avantage de pouvoir s'écouler librement, sans présenter notamment un aspect collant entre elles.

Le composant principal de la composition est un polymère de styrène. On entend par là un homopolystyrène ou un copolymère du styrène avec au moins 50% en poids, de préférence au moins 80% ou 90% en poids de styrène. Le ou les comonomères
20 utilisé(s) dans le copolymère peu(ven)t être l'alpha-méthylstyrène, des styrènes halogénés dans le noyau, des styrènes alcoylés dans le noyau, l'acrylonitrile, des esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique d'alcools comportant de 1 à 8 atomes de carbone, le N-vinylcarbazole ou l'acide (anhydride) maléique. Le polymère de styrène peut
25 contenir un agent de ramification, incorporé par polymérisation, c'est-à-dire un composé avec plus d'une, de préférence deux doubles liaisons carbone-carbone, en une faible proportion, par exemple de 0,005 à 0,1% en poids par rapport au styrène.

La masse moléculaire moyenne en poids, M_w , du polymère de styrène se situe généralement entre 150 000 et 300 000, de préférence entre 180 000 et 270 000.

Le polymère de styrène a une teneur en monomère résiduel faible, généralement inférieure à 2000 parties en poids par million (ppm), de préférence inférieure à 1000 ppm, en particulier inférieure à 800 ppm ou même à 600 ppm.

La composition contient de 2 à 9 parties, de préférence de 3 à 7 parties en poids d'au moins un agent porogène comprenant le n-pentane. L'agent porogène peut être un mélange de plus de 70% à moins de 90% en poids de n-pentane et de plus de 10% à moins de 30% en poids d'isopentane. En particulier le mélange peut contenir de 75 à 85% en poids de n-pentane et de 15 à 25% en poids d'isopentane. Une proportion trop importante d'isopentane dans le mélange avec le n-pentane peut créer une instabilité dimensionnelle de la structure cellulaire lors de la préexpansion ou du pré moussage.

Une composition préférée selon la présente invention est une composition à basse teneur en agent porogène qui dans ce cas comprend :

- de 2 à moins de 5 parties en poids de l'agent porogène, et
- de 0,2 à 0,9 partie, de préférence de 0,3 à 0,6 partie en poids de la cire de paraffine.

Une autre composition préférée mais à plus forte teneur en agent porogène comprend :

- de 5 à 9 parties en poids de l'agent porogène, et
- de 0,1 à 0,6 partie, de préférence de 0,1 à moins de 0,5 partie, en particulier de plus de 0,1 à 0,45 partie en poids de la cire de paraffine.

Le choix de la cire de paraffine dans la présente invention est un élément important pour obtenir les résultats désirés. La cire de paraffine est une cire naturelle, en particulier une cire de pétrole choisie parmi les cires de paraffine. Elle est essentiellement constituée d'un mélange d'alcanes de C_{18} à C_{80} , de préférence de C_{20} à C_{70} ou de C_{20} à C_{50} , par exemple de C_{20} à C_{48} . La distribution des alcanes dans le mélange peut être avantageusement telle que le constituant prépondérant en poids est un ou plusieurs alcanes de C_{24} à C_{40} , de préférence de C_{25} à C_{38} , dont la teneur pondérale peut être en particulier pour chacun d'eux de 2 à 25%, de préférence 3 à 20% en poids du mélange.

Un exemple typique d'une cire de paraffine qui convient dans la présente invention, est celle définie par la Fédération Européenne des cires ("European Wax Federation (EWF)" : "Summaries of National Regulations Affecting Wax Usage,

Brussels 1991”) : il s’agit d’une cire ayant une distribution du nombre d’atomes de carbone de n-alcanes de 18 à 45, de préférence de 20 à 45, et une teneur en iso et en cyclo-alcanes de 0 à 40% en poids et une teneur en n-alcanes de 60 à 100% en poids.

Les mesures de la teneur en n- et iso-alcanes et la détermination de la
5 distribution du nombre d’atomes de carbone et de l’alcane prépondérant en poids dans le mélange peuvent être faites par chromatographie en phase gazeuse à haute température, telle que recommandée par les méthodes standards “M-V9” de la “Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften” (DGF) (voir aussi A. Case, Adhes. Age 33 (1990), 28-31; A. Aduan et al., J. Pet. Res. 6 (1987), 63-76) ou par la méthode standard d’EWF pour
10 l’analyse des cires hydrocarbonées par chromatographie en phase gazeuse (selon ASTM D 4626).

La cire de paraffine peut être aussi un mélange de 45 à 100% en poids de n-alcanes et de 0 à 55% en poids d’iso- et/ou cycloalcanes, plus particulièrement de 50 à 95% en poids de n-alcanes et de 5 à 50% en poids d’iso- et/ou cycloalcanes.

15 En particulier la teneur pondérale en n-alcanes de la cire de paraffine peut être de 45 à 85%, ou encore de 50 à 75%.

La cire de paraffine peut être choisie parmi des cires de paraffine semi-raffinées, raffinées et déshuilées. On préfère utiliser une cire de paraffine ayant une teneur en huile (selon la norme NFT 60-120 ou ASTM D 721) inférieure ou égale à 1,5%, de préférence
20 à 1,0% et plus particulièrement à 0,5% en poids.

La cire de paraffine peut être un mélange d’alcanes dont la fraction de distillation au point d’ébullition correspondant à 5% en poids distillés du mélange contient des alcanes de C₂₅ ou plus.

On peut choisir une cire de paraffine ayant une viscosité dynamique à 100°C
25 (selon la norme NFT 60-100 ou ASTM D 445) de 1 à 17 mm²/s, en particulier de 1 à moins de 11 mm²/s, de préférence de 2 à 9 mm²/s. On préfère utiliser une cire de paraffine ayant une viscosité dynamique à 100°C de 11 à 17 mm²/s, de préférence de 11 à 15 mm²/s.

La cire de paraffine est généralement une matière solide à la température ambiante (20°C) mais qui peut être avantageusement soluble totalement dans le styrène et le n-pentane à cette température. Elle peut aussi avoir une masse volumique à 15°C (selon la norme NFT 60-101 ou ASTM D 1298) de 770 à 915 kg/m³, de préférence de 780 à 910 kg/m³. Elle peut en outre être caractérisée par une pénétration à l'aiguille à 25°C (selon la norme NFT 60-123 ou ASTM D 1321) de 10 à 50, de préférence de 12 à 45 (1/10 mm).

La cire de paraffine peut également avoir un point de fusion (selon la norme NFT 60-114 ou ASTM D 87) de plus de 50 à moins de 70°C, en particulier de 52 à 68°C. On peut aussi caractériser la cire de paraffine par son point de congélation (selon la norme ASTM D 938) qui peut aller de 48 à 68°C, de préférence de 50 à 66°C.

Selon les circonstances, on peut également caractériser la cire de paraffine par sa masse moléculaire moyenne en poids, Mw, qui peut aller généralement de 350 à 800, de préférence de 350 à 750 ou de 400 à 700. Dans certains cas, Mw peut aller de 350 à moins de 500, et dans d'autres cas, de 500 à 800, de préférence de 500 à 750 ou de 500 à 700. La mesure de Mw peut se faire par chromatographie par perméation de gel selon une méthode standard.

On peut utiliser à titre d'exemple une cire de paraffine sous la marque commerciale "MOBILWAX 135" ® vendue par Mobil Oil France, ou "CERA 5860" ® vendue par Repsol France, ou "PARAFFINE 58/60" ® vendue par Total (France), ou "OKERIN 5399" ® ou "OKERIN 5400" ® vendues par Allied Signal Speciality Chemicals, Astor Limited (Angleterre).

Parmi les cires de paraffine qui conviennent le mieux, on peut noter une cire de paraffine constituée d'un mélange d'alcane de C₂₀ à C₅₀, de préférence de C₂₀ à C₄₈, et d'une distribution telle que le constituant prépondérant en poids est un ou plusieurs alcanes de C₂₄ à C₄₀, de préférence de C₂₄ à C₃₆ qui peuvent en particulier représenter chacun de 5 à 25%, de préférence de 8 à 20% en poids du mélange. Sa teneur en huile est inférieure ou égale à 0,5% en poids. Sa viscosité dynamique à 100°C est de 2 à 9 mm²/s. Sa pénétration à l'aiguille à 25°C est de 10 à 20 (1/10 mm). Son point de fusion

est de 52 à 65°C, et son point de congélation de 50 à 64°C. Sa masse moléculaire moyenne en poids, Mw, est de 350 à moins de 500.

Une autre cire de paraffine qui convient bien, peut avoir les caractéristiques suivantes : un mélange d'alcane de C₂₀ à C₈₀, de préférence de C₂₀ à C₇₀; le constituant
5 prépondérant en poids est un ou plusieurs alcanes de C₂₄ à C₄₀, de préférence de C₂₅ à C₃₅, dont la teneur pondérale pour chacun peut être notamment de 2 à 10%, de préférence de 3 à 8% dans le mélange; sa teneur en huile est inférieure à 0,5% en poids; sa viscosité dynamique à 100°C est de 11 à 17, de préférence de 11 à 15 mm²/s; sa pénétration à l'aiguille à 25°C est de 25 à 50, de préférence de 30 à 45 (1/10 mm); son
10 point de fusion est de 52 à 62°C, de préférence de 53 à 60°C; son point de congélation est de 50 à 60°C, de préférence de 52 à 59°C; la fraction de distillation au point d'ébullition correspondant à 5% en poids distillés du mélange d'alcane contient des alcanes de C₂₅ ou plus; sa masse moléculaire moyenne en poids, Mw, est de 500 à 800, de préférence de 500 à 750, ou 500 à 700.

15 La cire de paraffine est de préférence utilisée sous forme de perles, de granulés ou d'une poudre par exemple micronisée, dans le but en particulier d'améliorer sa dispersion au moment où elle est utilisée en particulier dans la suspension aqueuse de polymérisation, notamment dès le début de la polymérisation du styrène.

La cire de paraffine est utilisée dans la composition de la présente invention en
20 une proportion (pour 100 parties en poids du polymère de styrène) allant de 0,1 à moins de 1,0 partie, de préférence de 0,1 à 0,8 partie, plus particulièrement de plus de 0,1 à 0,6 partie en poids. Une proportion trop faible ne donne pas un effet sensible sur l'augmentation de la vitesse d'expansion des perles. Une proportion trop élevée, notamment de 1,0 partie en poids ou plus a l'inconvénient de perturber l'étape de
25 moulage où l'on observe un allongement du temps de refroidissement du matériau moulé et par conséquent une baisse de la productivité des installations de moulage.

La composition comprend aussi de 0 à 1,0 partie, de préférence de 0,05 à 0,5 ou de 0,1 à 0,5 partie en poids d'un agent nucléant. Ce dernier est généralement utilisé pour contrôler la taille et la distribution des alvéoles dans le polystyrène expansé. Il est de
30 préférence réparti d'une façon substantiellement uniforme dans la composition. Il est

ainsi généralement incorporé dans le polystyrène expansible pendant la polymérisation en suspension du styrène, de préférence à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 90%, de préférence de 0 à 50%, par exemple en début de polymérisation. L'agent nucléant est une cire synthétique choisie parmi les
5 cires de Fischer-Tropsch et les cires de polyoléfine, par exemple une cire de polyéthylène ou une cire de polypropylène. Les cires synthétiques peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 600 et inférieure à 10 000, de préférence de 800 à 6000, en particulier de 800 à 4000, qui peut être notamment supérieure à la masse moléculaire moyenne en poids de la cire de paraffine. Les cires synthétiques utilisées
10 peuvent avoir un point de congélation par exemple de 90 à 110°C, de préférence de 95 à 105°C. Elles ont généralement un point de fusion supérieur à celui de la cire de paraffine utilisée dans la présente invention.

La composition peut aussi contenir, comme additif, un agent retardateur de flamme ou agent ignifugeant, en une proportion allant de 0,05 à 2 parties, de préférence
15 de 0,1 à 1,5 parties en poids (pour 100 parties en poids du polymère de styrène). L'agent est souvent choisi parmi les composés bromés tels que l'hexabromocyclohexane, le pentabromomonochlorocyclohexane, l'hexabromocyclododécane, l'octa-, le nona- et le décabromodiphényle, l'octa-, le nona- et le décabromodiphényle, l'octa-, le nona- et le décabromodiphényléther.

20 Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préexpansion ou prémoussage permettant d'accroître la vitesse d'expansion de perles d'une composition d'un polymère de styrène expansible préparée au préalable dans une polymérisation en suspension aqueuse du styrène, ladite composition comprenant (a) 100 parties en poids du polymère de styrène ayant une masse moléculaire moyenne en poids,
25 Mw, de 150 000 à 300 000, et une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm et (b) de 2 à 9 parties en poids d'au moins un agent porogène comprenant le n-pentane, procédé caractérisé en ce qu'on répartit d'une façon substantiellement uniforme dans la composition (c) de 0,1 à moins de 1,0 partie, de préférence de 0,1 à 0,8 partie en poids d'une cire de paraffine constituée d'un mélange d'alcane de C₁₈ à C₃₀ dont le constituant
30 prépondérant en poids est de préférence un ou plusieurs alcanes de C₂₄ à C₄₀ dont la

teneur pondérale peut être notamment pour chacun d'eux de 2 à 25%, et (d) de 0 à 1,0 partie en poids d'un agent nucléant choisi parmi les cires synthétiques de Fischer - Tropsch ou de polyoléfine, et en ce que la composition homogène ainsi réalisée est mélangée et chauffée avec de la vapeur d'eau en un ou plusieurs passages dans une cuve agitée, de façon à fabriquer des perles expansées d'une masse volumique apparente par exemple de 7 à 50 kg/m³.

La répartition substantiellement homogène de la cire de paraffine dans la composition est de préférence réalisée par introduction de la cire au cours de la polymérisation du styrène dans la suspension aqueuse, notamment en début de polymérisation, en particulier à un moment avant le PIP ou à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 35%, de préférence de 0 à 20% et plus particulièrement à 0%, c'est-à-dire au moment où la polymérisation commence. La cire de paraffine est de préférence prémélangée avec le styrène, avant le début de la polymérisation.

Les constituants de la composition et notamment la cire de paraffine et éventuellement l'agent nucléant utilisés dans le procédé de préexpansion ou de prémoussage peuvent avoir les caractéristiques citées précédemment. L'agent nucléant peut être avantageusement introduit pendant la polymérisation du styrène, en particulier comme indiqué précédemment.

Le procédé de préexpansion ou prémoussage peut être réalisé en discontinu : la composition peut être introduite par exemple par le haut de la cuve agitée, et vidée après l'opération par le fond de la cuve. De préférence, le procédé est réalisé en continu dans une cuve agitée, encore appelée préexpanseur, comprenant une cuve cylindrique verticale ou oblique contenant la composition à expanser et les perles expansées sous la forme d'un lit de particules. Le procédé comprend notamment l'introduction continue de la vapeur d'eau et de la composition en bas de la cuve, l'échappement de la vapeur d'eau par le sommet de la cuve et le soutirage des perles expansées grâce à une surverse par le haut du lit.

Généralement, la composition mélangée à la vapeur d'eau est chauffée à une température correspondant à la température de ramollissement du polymère de styrène.

expansible, c'est-à-dire à une température généralement comprise entre 80 et 110°C, de préférence entre 85 et 100°C.

La cinétique d'expansion des perles montre que généralement la masse volumique apparente des perles expansées passe par un minimum et qu'au delà de ce minimum un affaissement de la structure cellulaire de la perle se produit, traduisant l'échappement de l'agent porogène. Le chauffage des perles est généralement arrêté avant d'atteindre ce minimum. Dans un procédé en continu, on calcule généralement le temps de séjour moyen des perles de telle sorte que ce minimum ne soit pas atteint. Le réglage de la masse volumique apparente des perles expansées s'effectue généralement en agissant sur le débit d'introduction de la composition dans la cuve agitée, sur la pression de la vapeur d'eau introduite et sur une addition éventuelle d'air en mélange avec la vapeur d'eau.

On peut ainsi atteindre en un temps réduit des perles expansées ayant une masse volumique apparente de 7 à 50 kg/m³ en un ou plusieurs passages à travers l'installation de préexpansion ou prémoussage. Les perles expansées sont ensuite généralement refroidies et séchées par exemple dans un lit fluidisé par de l'air. Elles sont ensuite soumises à l'étape de stabilisation ou de maturation pendant quelques heures, par exemples de 5 à 48 h, dans des silos, avant de passer à l'étape finale de moulage. On constate que dans cette dernière étape, la présence de la cire de paraffine telle qu'utilisée dans la composition n'a pas d'influence sensible sur la cadence de moulage, et en particulier sur la vitesse de refroidissement des matériaux moulés qui reste inchangée et très satisfaisante.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne aussi un procédé de préparation de la composition décrite précédemment.

Plus particulièrement, le procédé de préparation comprend une polymérisation en suspension aqueuse par mise en contact de 100 parties en poids de styrène et éventuellement au moins un autre monomère (comonomère) avec au moins un composé du type peroxy soluble dans le styrène, à titre d'initiateur. Le procédé est caractérisé en ce que la polymérisation (1) est réalisée à une température de 80 à 120°C en présence (i) de 0,1 à moins de 1,0 partie en poids de la cire de paraffine introduite dans la suspension

aqueuse à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 35%, (ii) de 3 à 10 parties en poids de l'agent porogène introduit dans la suspension aqueuse à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 95%, et (iii) de 0 à 1,0 partie en poids de l'agent nucléant introduit dans la suspension aqueuse à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 90%, et (2) est poursuivie à une température supérieure à 120°C et inférieure à 150°C pendant une durée suffisante pour atteindre une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm.

Les (co)monomères éventuellement engagés dans la polymérisation sont ceux cités précédemment.

La polymérisation est réalisée par mise en contact du ou des monomères avec un initiateur, de préférence au moins deux initiateurs, en particuliers des peroxydes tels que les peroxydes de dibenzoyle, de dicumyle ou de ditertiobutyle, des peresters tels que le perbenzoate de tertiobutyle, des percétals tels que le 2,2 - bis (tertiobutylperoxy) butane ou le 1,1 - bis (tertiobutylperoxy) cyclohexane, ou encore des monoperoxycarbonates tels que le 2-ethylhexyl tertio-butylperoxycarbonate, le 2-ethylhexyl tertioamylperoxycarbonate, l'isopropyl tertioamylperoxycarbonate ou le stéaryl tertio-butylperoxycarbonate. La quantité totale d'initiateur utilisée peut aller de 0,1 à 1 partie en poids pour 100 parties en poids de monomère.

La cire de paraffine, l'agent porogène et éventuellement l'agent nucléant utilisés dans le procédé de préparation de la composition sont ceux cités précédemment. Ils sont introduits dans le milieu de polymérisation dans des conditions préférentielles telles que celles également citées précédemment. En particulier, l'agent porogène peut être introduit dans la suspension aqueuse en totalité ou en plusieurs fractions au cours de la polymérisation, par exemple une fraction en début de polymérisation et le reste pendant la polymérisation, mais de préférence avant d'atteindre un taux de conversion du styrène en polymère de 95%, ou de 90%.

Les quantités respectives d'agent porogène et de cire de paraffine à introduire dans la suspension aqueuse peuvent varier selon que l'on désire une composition à basse

teneur en agent porogène. Ainsi dans ce cas, les quantités introduites sont (pour 100 parties en poids de monomère) :

– de 3 à moins de 6,5 parties en poids de l'agent porogène

et

5 – de 0,2 à 0,9 partie, de préférence de 0,3 à 0,6 partie en poids de la cire de paraffine.

Si l'on désire une composition à plus haute teneur en agent porogène, les quantités introduites sont dans ce cas :

– de 6,5 à 10,5 parties en poids de l'agent porogène,

et

10 – de 0,1 à 0,6 partie, de préférence de 0,1 à moins de 0,5 partie, en particulier de plus de 0,1 à 0,45 partie en poids de la cire de paraffine.

La polymérisation du styrène est de préférence réalisée à au moins deux paliers de température, un premier palier de 80 à 120°C et un second au-dessus de 120°C par exemple 125°C, et en-dessous de 150°C. La durée de la polymérisation notamment pour
15 le second palier est telle qu'on arrête la polymérisation lorsqu'on atteint une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm, de préférence à 1000 ppm et plus particulièrement à 800 ppm ou même à 600 ppm.

La polymérisation du styrène peut être réalisée en présence d'un agent nucléant et/ou d'un agent ignifugeant tels que ceux cités précédemment et dans des conditions
20 préférentielles également citées précédemment.

D'autres additifs, tels qu'au moins un agent de transfert de chaîne, par exemple un mercaptan ou le dimère de l'alpha-méthylstyrène, un agent de branchement ou de réticulation, par exemple, un monomère polymérisable contenant au moins deux doubles liaisons carbone-carbone, comme le divinylbenzène, et un agent stabilisant de suspension,
25 peuvent être également utilisés pendant la polymérisation du styrène. Comme agent stabilisant de suspension, on peut utiliser des composés de haut poids moléculaire solubles dans l'eau, tels que des polyvinylalcools, l'hydroxyéthyl cellulose, la méthyl cellulose, des polyacrylamides et des polyvinyl pyrrolidones, ou des substances inorganiques peu solubles dans l'eau, telles que le phosphate tricalcique, le
30 pyrophosphate de magnésium, l'oxyde de magnésium et le phosphate de barium.

Après polymérisation, la composition ainsi obtenue sous forme de perles expansibles est généralement lavée à l'eau, centrifugée, séchée dans un courant d'air (à une température par exemple de 25 à 55°C), puis tamisée. La masse volumique apparente de la composition est généralement voisine de 600 à 700 kg/m³, avant
5 préexpansion ou prémoussage.

La présente invention concerne également les matériaux obtenus à partir de la composition de la présente invention et pouvant être obtenus par le procédé de préexpansion ou prémoussage décrit précédemment. En particulier, il s'agit de perles expansées obtenues à partir de la composition de la présente invention qui contient pour
10 100 parties en poids du polymère de styrène, (i) de 0,5 à 6 parties en poids de l'agent porogène, (ii) de 0,1 à moins de 1,0, de préférence de 0,1 à 0,8 et plus particulièrement de plus de 0,1 à 0,6 partie en poids de la cire de paraffine citée ci-dessus et répartie d'une façon substantiellement uniforme dans les perles et (iii) de 0 à 1,0 partie en poids de l'agent nucléant citée ci-dessus.

15 Les perles expansées ont généralement avant moulage une masse volumique apparente de 7 à 50 kg/m³

Les matériaux obtenus à partir de la composition de la présente invention, et notamment à partir des perles expansées citées ci-dessus, peuvent être des pièces moulées expansées de toutes formes géométriques et de tout volume.

20 Les exemples suivants ont pour but d'illustrer la présente invention de manière non-limitative. Dans tous les exemples, les parties mentionnées sont des parties en poids.

Exemple 1

Dans un réacteur muni de moyens d'agitation, de chauffage et de refroidissement, on
25 introduit :

- 96,2 parties d'eau,
- 2 parties d'une solution aqueuse à 2,7% en poids d'alcool polyvinylique,
- 100 parties de styrène,
- 0,03 partie de peroxyde de dibenzoyl,

- 0,27 partie de perbenzoate de tertiobutyle,
- 0,18 partie de peroxyde de dicumyle,
- 0,68 partie d'hexabromocyclododécane et
- 3,5 parties d'un mélange 75/25 en poids de n-pentane et d'isopentane,

5 de façon à obtenir un mélange réactionnel à la température de 85°C et à réaliser la polymérisation du styrène.

Différents essais sont réalisés dans cet exemple, en l'absence (essai comparatif A) ou en présence (essais B, C et D selon l'invention) d'une cire de paraffine en une quantité respectivement de 0,1 , 0,2 et 0,3 partie, introduite en un prémélange avec le styrène, avant l'introduction du styrène dans le réacteur. La cire de paraffine utilisée dans ces 10 essais provient d'une cire naturelle de pétrole qui est une cire de paraffine raffinée, vendue par REPSOL DERIVADOS S.A. (Espagne) sous la référence "CERA 58-60" ®. Elle est constituée d'un mélange d'alcane de C₂₀ à C₅₀ dont le constituant prépondérant en poids est un alcane de C₂₄ à C₃₆, en une proportion pondérale de 3 à 10% dans le 15 mélange. Le point de fusion de la cire (selon la norme NFT 60-114) est de 59°C. La cire est caractérisée par une teneur en huile (selon la norme NFT 60-120) inférieure ou égale à 0,5% en poids, et par une pénétration à l'aiguille à 25°C (selon la norme NFT 60-123) de 14 à 19 (1/10 mm). La cire a une masse volumique (selon la norme NFT 60-101) de 790 kg/m³.

20 Le mélange réactionnel réalisé ci-dessus à 85°C est ensuite chauffé à 110°C, maintenu à cette température pendant 2 heures et à nouveau chauffé à 125°C. Lorsque le taux de conversion du styrène en polymère atteint 50%, on introduit alors dans le réacteur 3,5 parties du mélange précédemment cité de n-pentane et d'isopentane. La polymérisation est poursuivie à 125°C jusqu'à atteindre une teneur en styrène résiduel de 25 750 ppm. On arrête la polymérisation à ce moment-là en refroidissant le réacteur à la température ambiante. Les perles de polystyrène expansible sont ainsi obtenues, après avoir en outre réalisé les opérations habituelles d'essorage, séchage et tamisage.

Les perles apparaissent sous la forme de particules non collantes entre elles et d'une composition homogène telle que montrée dans le Tableau 1.

Les perles sont soumises ensuite à l'opération de préexpansion par chauffage et mélange avec de la vapeur d'eau dans une cuve. Pour chacune des compositions préparées dans les essais A à D, on mesure dans des conditions par ailleurs identiques la diminution de la masse volumique apparente des perles au cours du temps et on relève dans le Tableau 1 la valeur de cette masse volumique apparente après 90 secondes de chauffage. On constate que les perles résultant des compositions des essais B, C et D selon l'invention ont une masse volumique apparente plus faible que celle des perles résultant de la composition de l'essai A (comparatif) ne contenant pas de cire de paraffine. Ainsi, on constate que la présence de la cire de paraffine permet d'accélérer la vitesse d'expansion des perles, et par conséquent de réduire le temps de chauffage d'environ 50% pour atteindre la même masse volumique apparente (par exemple 13 kg/m³).

Les perles ainsi expansées sont ensuite soumises à une opération de stabilisation puis à une opération de moulage dans des conditions identiques. On observe que la cadence de moulage n'est modifiée ni dans un sens, ni dans un autre lorsqu'on utilise les compositions des essais A, B, C et D, et que notamment la vitesse de refroidissement des matériaux moulés est identique dans tous les cas.

Tableau 1 : Compositions réalisées selon les essais A (comparatif), B, C et D, et masse volumique apparente des perles résultant après 90 secondes de préexpansion.

| Essai | Parties en poids de la cire de paraffine dans la composition | Mw du polystyrène | Parties en poids de n-pentane et d'isopentane dans la composition | Masse volumique apparente des perles après 90 secondes de préexpansion (kg/m ³) |
|-------------------|--|-------------------|---|---|
| A (comparatif) | 0 | 186 000 | 6,25 | 16,3 |
| B | 0,1 | 189 000 | 6,11 | 15,6 |
| C | 0,2 | 187 000 | 6,25 | 14,5 |
| D | 0,3 | 185 000 | 6,28 | 13,3 |

Exemple 2

On opère exactement comme à l'exemple 1, excepté le fait que pour préparer les compositions, on introduit dans le réacteur 2,5 parties au lieu de 3,5 parties du mélange de n-pentane et d'isopentane, aussi bien au moment où on prépare le mélange réactionnel à 85°C que pendant la polymérisation au moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère égal à 50%.

Par ailleurs des essais sont réalisés dans cet exemple, en l'absence (essai comparatif E) ou en présence (essais F, G et H selon l'invention) de la même cire que celle utilisée dans l'exemple 1 mais en une quantité respectivement de 0,3 , 0,5 et 0,6 partie, introduite en un prémélange avec le styrène, avant l'introduction du styrène dans le réacteur.

Les perles de polystyrène expansible sont ainsi obtenues dans chacun des essais E à H et apparaissent sous la forme de particules non-collantes entre elles et d'une composition homogène telle que montrée dans le Tableau 2.

Comme à l'exemple 1, on réalise avec ces diverses compositions l'opération de préexpansion et on relève dans le Tableau 2 la valeur de la masse volumique apparente des perles expansées après 90 secondes de chauffage. On constate que les perles résultant des compositions des essais F, G et H selon l'invention ont une masse volumique apparente plus faible que celle des perles résultant de la composition de l'essai E comparatif. La présence d'une cire de paraffine dans les compositions selon l'invention permet donc de réduire le temps de chauffage d'environ 50% pour atteindre la même masse volumique apparente (par exemple 13 kg/m³).

Les perles ainsi expansées subissent ensuite les opérations de stabilisation et de moulage dans des conditions identiques. On observe que la cadence de moulage et notamment le temps de refroidissement des matériaux moulés ne sont pas modifiés entre les compositions E, F, G et H, et que par conséquent la présence de la cire de paraffine n'a pas d'influence sur l'opération de moulage.

Tableau 2 : Compositions réalisées selon les essais E (comparatif), F, G et H, et masse volumique apparente des perles résultant après 90 secondes de préexpansion.

| Essai | Parties en poids de la cire de paraffine dans la composition | Mw du polystyrène | Parties en poids de n-pentane et d'isopentane dans la composition | Masse volumique apparente des perles après 90 secondes de préexpansion (kg/m ³) |
|----------------|--|-------------------|---|---|
| E (comparatif) | 0 | 190 000 | 4,5 | 26 |
| F | 0,3 | 190 000 | 4,4 | 25 |
| G | 0,5 | 197 000 | 4,6 | 22 |
| H | 0,6 | 200 000 | 4,6 | 22 |

5 **Exemple 3**

Dans un réacteur muni de moyens d'agitation, de chauffage et de refroidissement, on introduit :

- 96,2 parties d'eau,
 - 2 parties d'une solution aqueuse à 2,7% en poids d'alcool polyvinylique,
 - 10 – 100 parties de styrène,
 - 0,13 partie de peroxyde de dibenzoyl,
 - 0,3 partie de perbenzoate de tertio-butyle,
 - 0,15 partie d'une cire synthétique de polyéthylène d'une masse moléculaire moyenne en poids, Mw, de 1000 et
 - 15 – 2,6 parties d'un mélange 75/25 en poids de n-pentane et d'isopentane,
- de façon à obtenir un mélange réactionnel à la température de 85°C et à réaliser la polymérisation du styrène.

Différents essais sont réalisés dans cet exemple, en l'absence (essai comparatif K) ou en présence (essai L selon l'invention) d'une cire de paraffine en une quantité de 0,5 partie,

20 introduite en un prémélange avec le styrène, avant l'introduction du styrène dans le réacteur. La cire de paraffine utilisée dans l'essai L est identique à celle de l'exemple 1.

Le mélange réactionnel réalisé ci-dessus à 85°C est ensuite chauffé à 110°C, maintenu à cette température pendant 2 heures et à nouveau chauffé à 140°C. Lorsque le taux de conversion du styrène en polymère atteint 70%, on introduit alors dans le réacteur 2,6 parties du mélange précédemment cité de n-pentane et d'isopentane. La polymérisation est poursuivie à 140°C jusqu'à atteindre une teneur en styrène résiduel de 300 ppm. On arrête la polymérisation à ce moment-là en refroidissant le réacteur à la température ambiante. Les perles de polystyrène expansible sont ainsi obtenues, après avoir en outre réalisé les opérations habituelles d'essorage, séchage et tamisage.

Les perles apparaissent sous la forme de particules non collantes entre elles et d'une composition homogène telle que montrée dans le Tableau 3.

Les perles sont soumises ensuite à l'opération de préexpansion par chauffage et mélange avec de la vapeur d'eau dans une cuve. Pour chacune des compositions préparées dans les essais K et L, on mesure dans des conditions par ailleurs identiques la diminution de la masse volumique apparente des perles au cours du temps et on relève dans le Tableau 3 la valeur de cette masse volumique apparente après 90 secondes de chauffage. On constate que les perles résultant de la composition de l'essai L selon l'invention a une masse volumique apparente plus faible que celle de la composition de l'essai K (comparatif) ne contenant pas de cire de paraffine. Ainsi, on constate que la présence de la cire de paraffine permet d'accélérer la vitesse d'expansion des perles, et par conséquent de réduire le temps de chauffage d'environ 50% pour atteindre la même masse volumique apparente (par exemple 22 kg/m³).

Les perles ainsi expansées ont été ensuite soumises à des opérations de stabilisation et de moulage dans des conditions identiques. On observe que la cadence de moulage et notamment le temps de refroidissement des matériaux moulés ne sont pas modifiés lorsqu'on utilise les compositions K et L, et que par conséquent la présence de la cire de paraffine n'affecte en rien l'opération de moulage.

Tableau 3 : Compositions réalisées selon les essais K (comparatif), et L, et masse volumique apparente des perles résultant après 90 secondes de préexpansion.

| Essai | Parties en poids de la cire de paraffine dans la composition | Mw du polystyrène | Parties en poids de n-pentane et d'isopentane dans la composition | Masse volumique apparente des perles après 90 secondes de préexpansion (kg/m ³) |
|----------------|--|-------------------|---|---|
| K (comparatif) | 0 | 222 000 | 4,8 | 25,3 |
| L | 0,5 | 221 000 | 4,7 | 22,8 |

5 **Exemple 4**

On opère exactement comme à l'exemple 3, excepté le fait que la cire utilisée est différente. La cire utilisée dans le présent exemple est une cire de pétrole raffinée qui est une cire de paraffine vendue par Allied Signal Speciality Chemicals, Astor Limited (Angleterre) sous la référence "OKERIN 5399". Elle est constituée d'un mélange d'alcanes de C₂₀ à C₆₆ dont le constituant prépondérant en poids est un alcane en C₂₇, en une proportion pondérale de 3,5% dans le mélange. Le point de congélation de la cire (selon la norme ASTM D 938) est de 54°C. Elle a une viscosité dynamique à 100°C (selon la norme ASTM D 445) de 13,3 mm²/s, et par ailleurs elle est caractérisée par une pénétration à l'aiguille à 25°C (selon la norme ASTM D 1321) de 40 (1/10 mm).

Un essai M est réalisé exactement dans les conditions de l'essai L de l'exemple 3, excepté le fait que la cire citée ci-dessus est utilisée. On obtient dans l'essai M des résultats semblables à l'essai L en ce qui concerne la masse volumique apparente des perles obtenues et l'opération finale de moulage qui n'est pas affectée par cette cire.

20 **Exemple 5**

On opère exactement comme à l'exemple 4, excepté le fait que la cire utilisée est différente. La cire utilisée dans le présent exemple est une cire de pétrole raffinée qui est une cire de paraffine vendue par Allied Signal Speciality Chemicals, Astor Limited (Angleterre) sous la référence "OKERIN 5400". Elle est constituée d'un mélange

d'alcane de C₂₀ à C₆₆ dont le constituant prépondérant en poids est un alcane en C₃₁ et un alcane en C₃₂, en une proportion pondérale pour chacun d'eux de 5% environ dans le mélange. Le point de congélation de la cire (selon la norme ASTM D 938) est de 57°C. Elle a une viscosité dynamique à 100°C (selon la norme ASTM D 445) de 12,2 mm²/s, et
5 par ailleurs elle est caractérisée par une pénétration à l'aiguille à 25°C (selon la norme ASTM D 1321) de 36 (1/10 mm).

Un essai N est réalisé exactement dans les conditions de l'essai M de l'exemple 4, excepté le fait que la cire citée ci-dessus est utilisée. On obtient dans l'essai N des résultats semblables à l'essai M en ce qui concerne la masse volumique apparente des
10 perles obtenues et l'opération finale de moulage qui n'est pas affectée par cette cire.

5

REVENDEICATIONS

1. Composition homogène d'un polymère de styrène expansible sous forme de perles, comprenant :
 - (a) 100 parties en poids d'un polymère de styrène ayant une masse moléculaire moyenne en poids, Mw, de 150 000 à 300 000 et une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm,
 - (b) de 2 à 9 parties en poids d'au moins un agent porogène comprenant le n-pentane,
 - (c) de 0,1 à moins de 1,0 partie en poids d'une cire de paraffine constituée d'un mélange d'alcanes de C₁₈ à C₈₀ et
 - (d) de 0 à 1,0 partie en poids d'un agent nucléant choisi parmi les cires synthétiques de Fischer - Tropsch ou de polyoléfine.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de styrène a une teneur en monomère résiduel inférieure à 1000 ppm, de préférence à 800 ppm.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent porogène est un mélange de plus de 70% à moins de 90% en poids de n-pentane et de plus de 10% à moins de 30% en poids d'isopentane.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - (b) de 2 à moins de 5 parties en poids de l'agent porogène et
 - (c) de 0,2 à 0,9 partie en poids de la cire de paraffine,ou bien
 - (b) de 5 à 9 parties en poids de l'agent porogène et
 - (c) de 0,1 à 0,6 partie en poids de la cire de paraffine.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la cire de paraffine est un mélange d'alcanes de C₂₀ à C₇₀.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la cire de paraffine est un mélange d'alcanes dont le constituant prépondérant en poids est un ou plusieurs alcanes de C_{24} à C_{40} .
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la teneur pondérale du ou des alcanes prépondérant(s) dans le mélange est pour chacun d'eux de 2 à 25%.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la cire de paraffine est répartie d'une façon substantiellement uniforme à travers la composition et que ladite composition est susceptible d'être obtenue par une polymérisation du styrène en suspension aqueuse destinée à former le polymère de styrène et réalisée en présence de la cire de paraffine introduite dans la suspension aqueuse en début de polymérisation.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la cire de paraffine est introduite dans la suspension aqueuse avant un moment caractérisé comme le point d'identité des particules.
10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la cire de paraffine est introduite dans la suspension aqueuse à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 35%.
11. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la cire de paraffine est introduite dans la suspension aqueuse au moment où la polymérisation commence.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la cire de paraffine est prémélangée avec le styrène.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la composition comprend de 0,05 à 0,5 partie en poids de l'agent nucléant.
14. Procédé de préexpansion ou pré moussage permettant d'accroître la vitesse d'expansion de perles d'une composition d'un polymère de styrène expansible préparée au préalable dans une polymérisation en suspension aqueuse du styrène, ladite composition comprenant (a) 100 parties en poids du polymère de styrène ayant une masse moléculaire moyenne en poids, M_w , de 150 000 à 300 000 et une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm et (b) de 2 à 9 parties en poids d'au moins un agent porogène comprenant le n-pentane, procédé caractérisé en ce

qu'on répartit d'une façon substantiellement uniforme dans la composition (c) de 0,1 à moins de 1,0 partie en poids d'une cire de paraffine constituée d'un mélange d'alcane de C_{18} à C_{80} et (d) de 0 à 1,0 partie en poids d'un agent nucléant choisi parmi les cires synthétiques de Fischer - Tropsch ou de polyoléfine, et en ce que la
5 composition homogène ainsi réalisée est mélangée et chauffée avec de la vapeur d'eau en un ou plusieurs passages dans une cuve agitée.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la cire de paraffine est introduite en début de la polymérisation du styrène dans la suspension aqueuse.
16. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications
10 1 à 13, comprenant une polymérisation en suspension aqueuse par mise en contact de 100 parties en poids de styrène et éventuellement au moins un autre monomère avec au moins un composé de type peroxy soluble dans le styrène, à titre d'initiateur, caractérisé en ce que la polymérisation (1) est réalisée à une température de 80 à 120°C en présence (i) de 0,1 à 1,0 partie en poids de la cire de paraffine
15 introduite dans la suspension aqueuse à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 35%, (ii) de 3 à 10 parties en poids de l'agent porogène introduit dans la suspension aqueuse à un moment correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 95%, et (iii) de 0 à 1,0 partie en poids de l'agent nucléant introduit dans la suspension aqueuse à un moment
20 correspondant à un taux de conversion du styrène en polymère de 0 à 90%, et (2) est poursuivie à une température supérieure à 120°C et inférieure à 150°C pendant une durée suffisante pour atteindre une teneur en monomère résiduel inférieure à 2000 ppm.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la cire de paraffine est
25 prémélangée au styrène, avant le début de la polymérisation.
18. Perles expansées obtenues à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elles contiennent pour 100 parties en poids du polymère de styrène, (i) de 0,5 à 6 parties en poids de l'agent porogène, (ii) de 0,1 à moins de 1,0 partie en poids de la cire de paraffine répartie d'une façon

substantiellement uniforme dans les perles, et (iii) de 0 à 1,0 partie en poids de l'agent nucléant.

- 5 19. Pièces moulées expansées obtenues à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, ou à partir des perles expansées selon la revendication 18.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 560118
FR 9808436

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| A | GB 2 110 217 A (USS ENG & CONSULT) 15 juin 1983 * revendications * --- | 1-19 |
| A,D | US 4 243 717 A (GAHMIG HERBERT M) 6 janvier 1981 * revendications * ----- | 1-19 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) |
| | | C08J |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 30 mars 1999 | | Oudot, R |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)